

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-060449

(43)Date of publication of application : 03.03.1998

(51)Int.Cl.

C10B 27/00

C10K 1/10

(21)Application number : 08-221492

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP  
NITTETSU PLANT DESIGNING CORP

(22)Date of filing : 22.08.1996

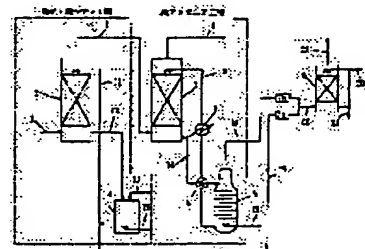
(72)Inventor : UENOYAMA KIYOSHI  
NAKAMURA MASAOKI  
WATARI SEIJI  
SHIROMIZU WATARU  
KOBAYASHI JUN  
YAMAGUCHI SHOICHI  
TANAKA SHIGEZO

## (54) PURIFICATION OF COKE OVEN GAS

## (57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To remove ammonia, hydrogen sulfide and hydrogen cyanide contained in a coke oven gas by-produced in producing coke by dry distilling of coal.

SOLUTION: Hydrogen sulfide and hydrogen cyanide in a coke oven gas 1 are absorbed with an absorbing solution in a first gas-liquid contact tower 2 and the absorbed solution is brought into contact with fine air bubbles 18 in an oxidizing tank 4 to be oxidized to ammonium salt such as ammonium thiosulfate, ammonium sulfate and ammonium thiocyanate to recover absorbability of the absorbing solution, which is re-used in circulation into the first gas-liquid contact tower 2, thus the resultant coke oven gas 1 from which hydrogen sulfide and hydrogen cyanide are removed in the first gas-liquid contact tower 2 is introduced into a second gas-liquid contact tower 3 and brought into gas-liquid contact by using water as an absorbing liquid to absorb ammonia remaining in the coke oven gas into the absorbing liquid, then the absorbing solution absorbed ammonia is made to ammonia gas 16 in a steam distilling tower 5 and separated from the absorbing solution, and then circulated into the second gas-liquid contact tower 3 and re-used.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.05.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-60449

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月3日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

C10B 27/00

C10K 1/10

識別記号

庁内整理番号

F I

C10B 27/00

C10K 1/10

技術表示箇所

Z

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-221492

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月22日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(71) 出願人 390022873

日鐵プラント設計株式会社

福岡県北九州市戸畑区大字中原46番地の59

(72) 発明者 上野山 清

北九州市戸畑区大字中原46-59 新日本製鐵株式会社機械・プラント事業部内

(72) 発明者 中村 正明

北九州市戸畑区大字中原46-59 日鐵プラント設計株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小堀 益 (外1名)

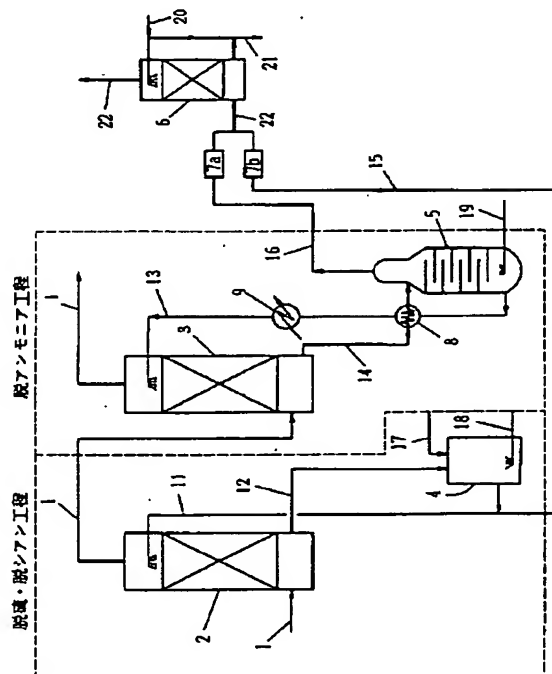
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コークス炉ガスの精製方法

(57) 【要約】

【課題】 石炭を乾留してコークスを製造する際に副生するコークス炉ガス中に含まれるアンモニア、硫化水素、シアン化水素の除去。

【解決手段】 第1気液接触塔2にて、吸収液にコークス炉ガス1中の硫化水素とシアン化水素とを吸収せしめ、吸収液を酸化槽4にて微細な空気18と接触させてチオ硫酸、硫酸、ロダンの各アンモニウム塩に酸化して吸収液の吸収能力を回復させた後、第1気液接触塔2へ循環使用すると共に、第1気液接触塔2において、硫化水素とシアン化水素の除去されたコークス炉ガス1を第2気液接触塔3に導入し、水を吸収液として気液接触し、吸収液にコークス炉ガス1中に残存するアンモニアを吸収せしめ、アンモニアを吸収した吸収液を水蒸気蒸留塔5にてアンモニア蒸気16として吸収液より分離せしめた後、第2気液接触塔2へ循環使用するコークス炉ガスの精製方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 石炭を乾留してコークスを製造する際副生するコークス炉ガスの精製方法において、第 1 気液接触塔にて、前記コークス炉ガスと吸収液とを気液接触させ、該吸収液に前記コークス炉ガス中の硫化水素とシアン化水素とを吸収せしめ、該吸収液を酸化槽にて微細な空気と接触させてチオ硫酸、硫酸、ロダンの各アンモニウム塩に酸化して該吸収液の吸収能力を回復させた後、前記の第 1 気液接触塔へ循環使用すると共に、前記第 1 気液接触塔において、硫化水素とシアン化水素の除去されたコークス炉ガスを第 2 気液接触塔に導入し、水を吸収液として気液接触し、該吸収液に該コークス炉ガス中に残存するアンモニアを吸収せしめ、該アンモニアを吸収した吸収液を水蒸気蒸留塔にてアンモニア蒸気として吸収液より分離せしめた後、前記第 2 気液接触塔へ循環使用することを特徴とするコークス炉ガスの精製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、石炭を乾留してコークスを製造する際副生するコークス炉ガス中に不純物として含まれるアンモニア、硫化水素及びシアン化水素の除去を目的としたガスの精製方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】石炭を乾留する際副生するコークス炉ガスはコールタールやベンゼン等の炭化水素の他に常温でガス体のアンモニアや硫化水素、シアン化水素等の酸性ガスを含んでいるため、コークス炉ガスを燃料として使用したり、水素ガス製造用の原料ガスとして使用するためには、これらの不純物を前もって除去しておく必要がある。この中でもアンモニアは古くから希硫酸で洗浄除去し、副生硫酸として回収されている。また、近年は環境問題から硫化水素やシアン化水素の除去も要求されるようになり、種々の脱硫方式が採用されている。

【0003】しかしながら、この硫酸は土壌が酸性になる等の理由から需要の減少に伴い価格が低迷し、原料として使用する硫酸の費用をもカバーできない状況になりつつある。このため、硫酸として回収することを止め、アンモニア、硫化水素やシアン化水素の除去を、より効果的に行ないたいとのニーズが高まってきている。

【0004】このニーズに応えることを目的として、例えば図 2 に示すように水を用いてコークス炉ガス中のアンモニアを吸収除去する方式が提案されている。

【0005】この方式では、アンモニア吸収塔 31 でコークス炉ガスと水を主とした吸収液 36 とを気液接触させれば、ガス中のアンモニアを十分に除去することは可能であるが、硫化水素やシアン化水素はあまり除去できないという欠点を有している。これは、コークス炉ガス中に 2～3% 存在する炭酸ガスの影響によるもので、吸収液中のアンモニアが炭酸ガスと反応して、アンモニアの大部分が炭酸アンモニウムとなり、酸性ガスと反応す

る遊離アンモニアの含有量が減少し、気液接触で吸収液に吸収される硫化水素やシアン化水素量が少なくなるためと考えられている。したがって、アンモニア吸収塔で硫化水素やシアン化水素の吸収量を増加させるためには、循環吸収液量を増加させる必要がある。

【0006】また、この方式では、アンモニア吸収塔 31 で気液接触によりアンモニア、硫化水素、シアン化水素及び炭酸ガスを吸収した吸収塔底液 37 は、その全量を水蒸気蒸留塔 33 に送り、水蒸気蒸留法によってアンモニア、硫化水素、シアン化水素及び炭酸ガスを含んだ水蒸気 41 と吸収液とに分離される。この水蒸気蒸留法は、吸収液 1 トン当たり約 0.1 トンと多くの水蒸気を必要とするため、省エネルギーの点よりアンモニア吸収塔 31 で気液接触用に使用する吸収液量はあまり多くすることができず、その量は通常コークス炉ガス 1 Nm<sup>3</sup> 当たり 1 リッター、多くても 2 リッターが限度とされている。

【0007】このような理由から、アンモニア吸収塔 31 では、コークス炉ガス中の硫化水素及びシアン化水素の除去率が低いという結果を招いている。

【0008】次に、コークス炉ガスは下流側に設置された硫化水素吸収塔 32 において、前記アンモニア吸収塔 31 で除去されずにガス中に残った硫化水素やシアン化水素の除去のために、水酸化ナトリウム溶液等の吸収液 38 で洗浄される。しかし、この硫化水素吸収塔 32 においても、コークス炉ガス中の炭酸ガスの影響を受けて、吸収液として補給された水酸化ナトリウムの大部分は、炭酸ガスと反応して炭酸ナトリウムまたは重炭酸ナトリウムとなり、硫化水素やシアン化水素の吸収に寄与する遊離のナトリウムの割合が低くなり、効率が悪いという欠点を有している。

【0009】また、硫化水素吸収塔 32 では、硫化水素やシアン化水素の吸収能力を維持するために硫化ナトリウムやシアン化ナトリウムの濃度を一定に保つよう、吸収液の一部を吸収排液 39 として系外に排出している。しかし、この吸収排液中には硫化ナトリウムやシアン化ナトリウムが存在するために、環境汚染上問題のない物質にしてからでないと放流できない。この処理の一例として、この吸収排液を燃焼ガスを用いて焼却する方法があるが、燃焼炉の煉瓦が吸収液中のナトリウム分により損傷し、炉の寿命が短くなるという問題がある等、この排液処理も容易ではない。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、石炭を乾留してコークスを製造する際に副生するコークス炉ガス中に含まれるアンモニア、硫化水素、シアン化水素を効率よく除去するコークス炉ガスの精製方法を提供するものである。

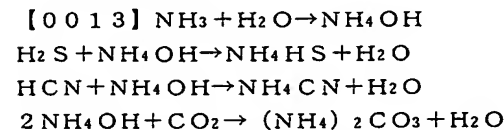
## 【0011】

【課題を解決するための手段】前記の課題を解決するた

めに、本発明は、石炭を乾留してコークスを製造する際副生するコークス炉ガスの精製方法において、第1気液接触塔にて、前記コークス炉ガスと吸収液とを気液接触させ、該吸収液に前記コークス炉ガス中の硫化水素とシアン化水素とを吸収せしめ、該吸収液を酸化槽にて微細な空気と接触させてチオ硫酸、硫酸、ロダンの各アンモニウム塩に酸化して該吸収液の吸収能力を回復させた後、前記の第1気液接触塔へ循環使用すると共に、前記第1気液接触塔において、硫化水素とシアン化水素の除去されたコークス炉ガスを第2気液接触塔に導入し、水を吸収液として気液接触し、該吸収液に該コークス炉ガス中に残存するアンモニアを吸収せしめ、該アンモニアを吸収した吸収液を水蒸気蒸留塔にてアンモニア蒸気として吸収液より分離せしめた後、前記第2気液接触塔へ循環使用することを特徴とするコークス炉ガスの精製方法である。

#### 【0012】

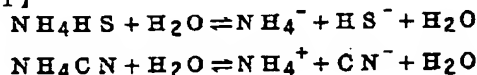
【発明の実施の形態】本発明は上記課題を解決するために、図1に示すようにコークス炉ガスの精製工程の上流側に脱硫・脱シアン工程を、下流側に脱アンモニア工程を設置する。脱硫・脱シアン工程は第1気液接触塔2と酸化槽4とで構成される。コークス炉ガスは第1気液接触塔2の下部に送入され、塔内を上昇する間に上部から落下してきた吸収液と接触して、下記に示すような反応によってアンモニア、硫化水素、シアン化水素及び炭酸ガスが吸収される。



この反応生成物は、吸収液中では下記に示すように解離して蒸気圧を呈するので、これら生成物の濃度が高くなるほど、アンモニア、硫化水素及びシアン化水素の吸収能力が低下する。

#### 【0014】

##### 【化1】

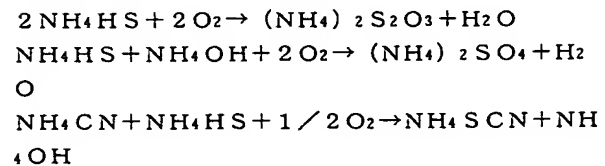


このため、第1気液接触塔2の塔底に溜まった塔底液12を気泡式の酸化槽4に送り、塔底液中の硫化水素アンモニウムとシアン化アンモニウムを、機械的に微細化された空気18にて酸化し、下記に示すようにチオ硫酸アンモニウム、硫酸アンモニウム及びロダニウムに変化させる。酸化されて、硫化水素アンモニウムとシアン化アンモニウムが無くなり、吸収能力を回復した吸収液11は、第1気液接触塔2の塔頂に送られ、再度吸収液として循環使用される。

【0015】この吸収能力の回復方法は、吸収液中に機械的に微細化された空気を吹き、吸収液中に懸濁させる

ことによって、懸濁空気中の酸素によって酸化反応を行わせる方法であるため、吸収液を容易に安価でしかも大量に処理することが可能である。したがって、コークス炉ガス中に含まれている硫化水素及びシアン化水素除去用の吸収液として、コークス炉ガス1Nm<sup>3</sup>当たり15～40リッター、好ましくは20～30リッターと大量の液量を使用することができるので、コークス炉ガス中の炭酸ガスによる吸収性能の低下を補うことができ、高い硫化水素及びシアン化水素の除去率を確保することができる。

#### 【0016】



本発明は、吸収・酸化反応を繰り返し行なわせながら吸収液を循環使用するため、吸収液中のチオ硫酸アンモニウム、硫酸アンモニウム及びロダニウムの濃度が高くなるので、定期的に吸収液の一部を系外に排出して、これらの濃度を一定に保つ必要がある。この抜き取った吸収排液15は、そのまま又は濃縮された後、酸化窒素の発生を抑制した還元・酸化二段燃焼炉7aにて焼却され、二酸化硫黄が除去された後、大気中に放散される。

【0017】第1気液接触塔2で硫化水素及びシアン化水素を除去されたコークス炉ガス中には、なおアンモニアが第1気液接触塔2に送入される前の濃度の40～60%程度が残っているので、第1気液接触塔2の下流側に設置された脱アンモニア工程で、残存アンモニアの除去が行なわれる。

【0018】この脱アンモニア工程は第2気液接触塔3、水蒸気蒸留塔5、熱交換器8及び冷却器9で構成されている。コークス炉ガスは第2気液接触塔3の下部に送入され、塔内を上昇する間に上部から落下してきた水と気液接触して、アンモニアの大部分と炭酸ガスの一部が吸収される。

【0019】このアンモニアおよび炭酸ガスを含んだ第2気液接触塔の塔底液14は、水蒸気蒸留塔5に送られ、アンモニアと炭酸ガスを含んだ水蒸気と吸収水とに分離される。第2気液接触塔3の塔底液14中のアンモニアと炭酸ガスが反応してできた炭酸アンモニウムは、硫化水素アンモニウム等と異なり、約58℃でアンモニアと炭酸ガスに分解し気化するので、水蒸気蒸留法で容易に水から分離することができ、アンモニアの含有量の少ない吸収水を得ることができる。水蒸気蒸留塔5の塔底液13は水蒸気蒸留塔5に送入する第2気液接触塔の塔底液14と熱交換した後冷却器9で冷却されて、第2気液接触塔3の頂部に送られ循環使用される。

【0020】前記第1気液接触塔2において、コークス

炉ガスは既に約半量のアンモニアが除去されているので、第2気液接触塔3でのアンモニアの除去量が少なくて済む上に、第2気液接触塔8ではアンモニア含有量の少ない吸収水と気液接触させるので、アンモニアの除去効率が良くなる。このため、第2気液接触塔3の循環水量は通常コークス炉ガス1Nm<sup>3</sup>当たり0.5～1リッターと少なくてもよい、なお、このアンモニアの吸収は温度が低いほど効率がよいので、通常は40℃以下、好ましくは35℃以下で運転される。

【0021】水蒸気蒸留塔5で分離されたアンモニアと炭酸ガスを含んだ水蒸気16は、酸化窒素の発生を抑制した還元・酸化二段燃焼炉7bにて焼却された後、大気中に放散される。

【0022】なお、このようにして得られた脱硫・脱シアン工程の吸収排液15と、脱アンモニア工程の炭酸ガスを含んだ水蒸気16は、一つの炉で焼却することも可能である。

【0023】また、焼却排ガス中の二酸化硫黄の除去は、湿式法としては、水酸化マグネシウムのスラリーにて洗浄して放流する方法や、水酸化カルシウムのスラリーにて洗浄し、石膏として回収する方法があり、乾式法としては、排ガス中に消石灰の粉末を吹き込みガス中の二酸化硫黄と反応させた後、バグフィルターにて回収す

る方法等がある。どの方式を採用するかは、本設備を設置する地域の環境条件や原料条件によって決定される。

【0024】

【実施例】

実施例1

図1に示す本発明の方法と同じ機能を有する小型実験機を用いて、コークス炉ガスを35℃で、時間当たり10Nm<sup>3</sup>処理した結果（コークス炉ガス中の不純物量）を表1に示す。なお、第1気液接触塔に使用した吸収液量は、時間当たり300リッター、第2気液接触塔に使用した吸収液量は、時間当たり10リッターであった。また、各塔の循環液の組成は表2及び表3のとおりであった。

【0025】表1及び表2に示すとおり、酸化槽において第1気液接触塔底液中に存在した硫化水素イオンとシアンイオンが酸化され、吸収能力が回復しているので、第1気液接触塔では硫化水素及びシアン化水素が十分に除去されている。また、表3に示すとおり、水蒸気蒸留塔底液はアンモニアが十分に除去されているので、第2気液接触塔ではコークス炉ガス中のアンモニアの除去も完全に行なわれている。

【0026】

【表1】

COG中の不純物	第1塔入口	第2塔入口	第1塔出口
NH <sub>3</sub> g/Nm <sup>3</sup>	8.1	3.5	<0.1
H <sub>2</sub> S g/Nm <sup>3</sup>	6.1	0.2	0.18
HCN g/Nm <sup>3</sup>	1.5	0.1	0.09

注：第1塔は第1気液接触塔、第2塔は第2気液接触塔の略である。

また、COGはコークス炉ガスを意味する。

【表2】

循環液の組成	第1気液接触塔底液	第1気液接触塔吸収液
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> g/l	52.3	52.4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> g/l	18.1	18.2
SCN <sup>-</sup> g/l	44.8	44.9
HS <sup>-</sup> g/l	0.175	0.003
FreeHCN g/l	0.075	0.033

【表3】

循環液の組成	第2気液接触塔底液	水蒸気蒸留塔底液
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> g/l	22.9	<0.1
FreeNH <sub>3</sub> ppm	7300	100

## 実施例2

実施例1と同じ実験機を用い、コークス炉ガス中のアンモニアの濃度を変え、その他の条件は実施例1と同一の条件で実験を行なった結果（コークス炉ガス中の不純物量及び各塔の循環液の組成）を表4、表5及び表6に示す。

【0027】表4及び表5に示すとおり、酸化槽において第1気液接触塔底液中に存在した硫化水素イオンとシ

アンイオンが酸化され、吸収能力が回復しているため、第1気液接触塔では硫化水素及びシアン化水素が十分に除去されている。また、表6に示すとおり、水蒸気蒸留塔底液はアンモニアが十分に除去されているので、第2気液接触塔ではコークス炉ガス中のアンモニアの除去も完全に行なわれている。

【0028】

【表4】

COG中の不純物	第1塔入口	第2塔入口	第1塔出口
NH <sub>3</sub> g/Nm <sup>3</sup>	10.2	5.5	<0.1
H <sub>2</sub> S g/Nm <sup>3</sup>	6.3	0.19	0.18
HCN g/Nm <sup>3</sup>	1.6	0.11	0.09

注：第1塔は第1気液接触塔、第2塔は第2気液接触塔の略である。  
また、COGはコークス炉ガスを意味する。

【表5】

循環液の組成	第1気液接触塔底液	第1気液接触塔吸収液
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> g/l	55.3	55.5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> g/l	20.6	20.7
SCN <sup>-</sup> g/l	48.7	49.1
HS <sup>-</sup> g/l	0.180	0.002
FreeHCN g/l	0.085	0.039

【表6】

循環液の組成	第2気液接触塔底液	水蒸気蒸留塔底液
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> g/l	23.1	<0.1
FreeNH <sub>3</sub> ppm	11400	180

【0029】

【発明の効果】本発明は、コークス炉ガス中に含まれている不純物のアンモニア、硫化水素及びシアン化水素を除去するにあたり、水に溶解した時にアルカリ性を呈するアンモニアと、酸性を呈する硫化水素、シアン化水素及び炭酸ガスをお互いに反応させながら、しかもコークス炉ガス中に存在する炭酸ガスの影響を十分考慮にいれ

た方法を採用することによって、アンモニア、硫化水素及びシアン化水素を効率よく除去することを狙いとした、コークス炉ガスの精製方法である。

【0030】即ち、脱硫・脱シアン工程では大量の吸収液の循環が可能であるため、第1気液接触塔において、硫化水素及びシアン化水素を十分に除去することが可能である。また、この第1気液接触塔において、アンモ

アの約半量が除去されるので、第2気液接触塔でのアンモニアの除去量が少なくて済む上に、第2気液接触塔底液はアンモニアと炭酸ガスが主成分のため、水蒸気蒸留塔でアンモニアの含有量の少ない循環液を造ることができるので、脱アンモニア工程での循環水量が少なくて済むという特長も兼ね備えている。

【図面の簡単な説明】

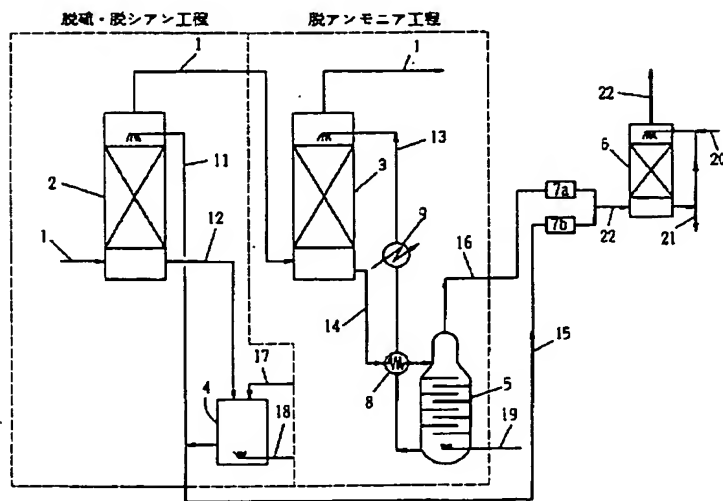
【図1】 本発明によるコークス炉ガスの精製方法の工程図である。

【図2】 従来のコークス炉ガス中のアンモニア吸収除去の工程図である。

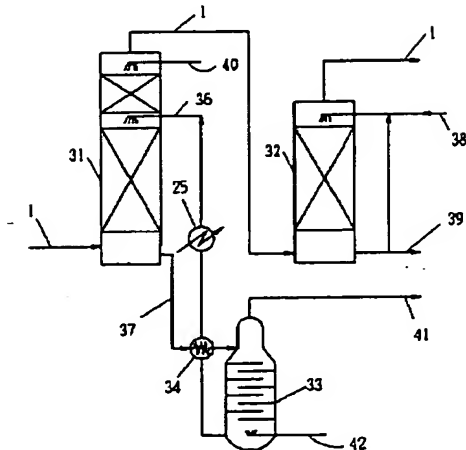
【符号の説明】

- |          |               |    |                    |
|----------|---------------|----|--------------------|
| 1        | コークス炉ガス       | 13 | No. 2気液接触塔吸収水      |
| 2        | 第1気液接触塔       | 14 | No. 2気液接触塔底液       |
| 3        | 第2気液接触塔       | 15 | 吸収排液               |
| 4        | 酸化槽           | 16 | アンモニア蒸気            |
| 5        | 水蒸気蒸留塔        | 17 | No. 1気液接触塔補給水      |
| 6        | 脱硫塔           | 18 | 空気                 |
| 7 a, 7 b | 還元・酸化二段燃焼炉    | 19 | 水蒸気                |
| 8        | 熱交換器          | 20 | 水酸化マグネシウムスラリー      |
| 9        | 冷却器           | 21 | 放流排液               |
| 11       | No. 1気液接触塔吸収液 | 22 | 燃焼排ガス              |
| 12       | No. 1気液接触塔底液  | 31 | アンモニア吸収塔           |
|          |               | 32 | 硫化水素吸収塔            |
|          |               | 33 | 水蒸気蒸留塔             |
|          |               | 34 | 熱交換器               |
|          |               | 35 | 冷却器                |
|          |               | 36 | アンモニア吸収塔吸収液        |
|          |               | 37 | アンモニア吸収塔底液         |
|          |               | 38 | 水酸化ナトリウム溶液         |
|          |               | 39 | 硫化水素吸収塔排液          |
|          |               | 40 | 補給新水               |
|          |               | 41 | アンモニア、硫化水素、シアン混合蒸気 |
|          |               | 42 | 水蒸気                |

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 渡 清爾  
北九州市戸畑区大字中原46-59 日鐵プラ  
ント設計株式会社内

(72)発明者 白水 渡  
北九州市戸畑区大字中原46-59 日鐵プラ  
ント設計株式会社内

(72)発明者 小林 純  
室蘭市仲町12番地 新日本製鐵株式会社室  
蘭製鐵所内

(72)発明者 山口 彰一  
東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社  
名古屋製鐵所内

(72)発明者 田中 繁三  
大分市大字西ノ洲1番地 新日本製鐵株式  
会社大分製鐵所内